# 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2001年 5月15日

出 願 番 号 Application Number:

特願2001-145602

[ST. 10/C]:

[JP2001-145602]

出 願 人
Applicant(s):

株式会社ブリヂストン

.

2003年12月11日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 今井康



【書類名】 特許願

【整理番号】 BS002-00P

【提出日】 平成13年 5月15日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G02B 5/22

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町3-1-1

【氏名】 小林 太一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町3-1-1

【氏名】 松崎 真之

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町3-1-1

【氏名】 杉町 正登

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町3-1-1

【氏名】 森村 泰大

【特許出願人】

【識別番号】 000005278

【氏名又は名称】 株式会社ブリヂストン

【代理人】

【識別番号】 100107515

【弁理士】

【氏名又は名称】 廣田 浩一

【電話番号】 03-5304-1471

【選任した代理人】

【識別番号】

100107733

【弁理士】

【氏名又は名称】 流 良広

【電話番号】

03-5304-1471

【選任した代理人】

【識別番号】

100114328

【弁理士】

【氏名又は名称】 能登 恵美子

【電話番号】

03-5304-1471

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 124292

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】 要

#### 【書類名】 明細書

【発明の名称】 近赤外線吸収フィルム

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基材と、式(1)で表されるシアニン化合物を含有する 層及びジイモニウム化合物を含有する層を含む近赤外線吸収層と、を有すること を特徴とする近赤外線吸収フィルム。

#### 式(1)

# 【化1】

式 (1) 中、Aは、エチレン基を含む 2 価の連結基である。 $R^1$  及び  $R^2$  は、 炭素原子を含む 1 価の基である。 $X^-$ は、1 価の負イオンである。

【請求項2】 Aが、式(2)  $\sim$  (4) の少なくともいずれかで表される請求項1に記載の近赤外線吸収フィルム。

#### 【化2】

式(2)~(4)において、Yは、アルキル基、ジフェニルアミノ基、ハロゲン原子及び水素原子のいずれかである。

【請求項3】 近赤外線吸収層が、クエンチャー化合物を含有する請求項1 又は2に記載の近赤外線吸収フィルム。

【請求項4】 クエンチャー化合物が、式(5)及び(6)の少なくともいずれかで表される構造を有する金属化合物と、式(7)で表される構造を有する

アミニウム化合物と、の少なくともいずれかである請求項3に記載の近赤外線吸収フィルム。

#### 【化3】

# 【化4】

式(7)において、 $R^3 \sim R^6$ は、アルキル基、アリール基、芳香族環を有する基、水素原子及びハロゲン原子の少なくともいずれかである。 $X^-$ は、 $I^-$ 、  $Br^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $CH_3SO_4^-$ 、 $NO_3^-$ 及び $CH_3-C_6H_4-SO_3^-$ のいずれかである。

【請求項5】 クエンチャー化合物が、式(8)~(10)の少なくともいずれかで表される請求項3又は4に記載の近赤外線吸収フィルム。

【化5】

【請求項6】 シアニン化合物を含有する層が、式 (7) 及び (10) の少なくともいずれかで表されるクエンチャー化合物を含み、ジイモニウム化合物を含有する層が、式 (8) 及び (9) の少なくともいずれかで表されるクエンチャー化合物を含む請求項3から5のいずれかに記載の近赤外線吸収フィルム。

【請求項7】 ジイモニウム化合物が、式(I)及び(II)の少なくともいずれかで表される請求項1から6のいずれかに記載の近赤外線吸収フィルム。

【化6】

$$\begin{bmatrix} R_8^7 \\ R^8 \end{bmatrix} N \longrightarrow N < R_{10}^{9} \end{bmatrix}^{2+} \cdot 2X \cdot (1)$$

$$\begin{bmatrix} R^{7} \\ R^{8} \end{bmatrix} N - \begin{bmatrix} N \\ R^{10} \end{bmatrix}^{2+} \cdot Y^{2-}$$
 (||)

式(I)及び(II)において、R $^7$ ~R $^1$ 0は、アルキル基、アリール基、芳香族環を有する基、水素原子及びハロゲン原子の少なくともいずれかである。X $^-$ は1価の負イオンである。Y $^2$ ~は、2価の負イオンである。

【請求項8】 シアニン化合物の含有量が、ジイモニウム化合物 100 重量 部に対し、 $0.1\sim50$  重量部である請求項1 から7 のいずれかに記載の近赤外線吸収フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

 $[0\ 0\ 0\ 1]$ 

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、特に、プラズマディスプレイ(PDP)の前面への配置に好適な、 近赤外線吸収フィルムに関する。

[0002]

#### 【従来の技術】

従来、プラズマディスプレイ(PDP)等の前面に配置される電磁波シールド性光透窓材において、PDP側には、一般的に、他の周辺電子機器の誤作動を誘発する近赤外線を吸収する近赤外線吸収フィルムが貼着されている。該近赤外線吸収フィルム等には、近赤外線の選択的吸収能が高く、近赤外線を高度に遮断する一方、可視光の透過率が高く、色目が良好であることが要求されている。

#### [0003]

前記要求を満たすため、例えば、特開平9-230134号、特開平10-7 8509号及び特開平11-316309号の各公報等において、種々の近赤外 線吸収フィルムが研究され、提案されているが、近年の技術の発達により、より、近赤外線の遮断性、可視光の透過性に優れ、かつ、色目の良好な近赤外線吸収フィルムが要求されている。

#### [0004]

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記従来における諸要求に応え、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、近赤外線の遮断性、可視光の透過性に優れ、色目が良好で、耐劣化性等の耐久性に優れた近赤外線吸収フィルムを提供することを目的とする。

## [0005]

## 【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、

<1> 透明(「可視光に対し透明」を意味する。以下、同様。)基材と、式(1)で表されるシアニン化合物を含有する層及びジイモニウム化合物を含有する層を含む近赤外線吸収層と、を有することを特徴とする近赤外線吸収フィルムである。

## 式(1)

[0006]

## 【化7】

#### [0007]

式 (1) 中、Aは、エチレン基を含む 2 価の連結基である。 $R^{1}$  及び  $R^{2}$  は、 炭素原子を含む 1 価の基である。 $X^{-}$ は、1 価の負イオンである。

#### [0008]

< 2 > Aが、式(2) ~ (4) の少なくともいずれかで表される前記< 1 > に記載の近赤外線吸収フィルムである。

[0009]

【化8】

[0010]

式(2)~(4)において、Yは、アルキル基、ジフェニルアミノ基、ハロゲン原子及び水素原子のいずれかである。

[0011]

<3> 近赤外線吸収層が、クエンチャー化合物を含有する前記<1>又は<2>に記載の近赤外線吸収フィルムである。

<4> クエンチャー化合物が、式(5)及び(6)の少なくともいずれかで表される構造を有する金属化合物と、式(7)で表される構造を有するアミニウム化合物と、の少なくともいずれかである前記<3>に記載の近赤外線吸収フィルムである。

 $[0\ 0\ 1\ 2]$ 

【化9】

# [0013]

式(5)及び(6)において、Mは、Ni、Cu、Co、Pt及びPdの少なくともいずれかである。

[0014]

【化10】

## [0015]

式(7)において、R  $^3$  ~ R  $^6$  は、アルキル基、アリール基、芳香族環を有する基、水素原子及びハロゲン原子の少なくともいずれかである。 $X^-$  は、 $I^-$ 、 B  $I^-$ 、C  $I^-$ 、B  $I^-$ 、B  $I^-$ 、C  $I^-$  、S  $I^-$  、S  $I^-$  、S  $I^-$  、S  $I^-$  、N O  $I^-$  、S  $I^-$  、S

## [0016]

<5> クエンチャー化合物が、式(8)~(10)の少なくともいずれかで表される前記<3>又は<4>に記載の近赤外線吸収フィルムである。

[0017]

【化11】

$$\begin{bmatrix} (t)Bu & S & S & Bu(t) \\ S & S & S & \end{bmatrix}^{-} (n)Bu_4N^{+}$$

$$\vec{\pi} (8)$$

$$\begin{bmatrix} O_2 & S_1 & O_2 \\ O_2 & S_2 & O_2 \end{bmatrix} - (n)Bu_4N^{+}$$

$$\stackrel{\pm}{\Rightarrow} (9)$$

[0018]

<6> シアニン化合物を含有する層が、式(7)及び(10)の少なくともいずれかで表されるクエンチャー化合物を含み、ジイモニウム化合物を含有する層が、式(8)及び(9)の少なくともいずれかで表されるクエンチャー化合物を含む前記<3>から<5>のいずれかに記載の近赤外線吸収フィルムである。

<7> ジイモニウム化合物が、式(I)及び(II)の少なくともいずれかで 表される前記<1>から<6>のいずれかに記載の近赤外線吸収フィルムである

[0019]

【化12】

$$\begin{bmatrix} R_8^7 \\ R_8 \end{bmatrix} N - \begin{bmatrix} R_1^9 \\ R_1^{10} \end{bmatrix}^{2+} \cdot 2X$$
 (1)

$$\begin{bmatrix} R^{7} \\ R^{8} \end{bmatrix} N - \begin{bmatrix} R^{9} \\ R^{10} \end{bmatrix}^{2+} \cdot Y^{2-}$$
 (||)

[0020]

式(I)及び(II)において、R $^7$ ~R $^1$ 0は、アルキル基、アリール基、芳香族環を有する基、水素原子及びハロゲン原子の少なくともいずれかである。X $^-$ は1価の負イオンである。Y $^2$ -は、2価の負イオンである。

<8> シアニン化合物の含有量が、ジイモニウム化合物 100 重量部に対し、 $0.1\sim50$  重量部である前記 <1> から <7> のいずれかに記載の近赤外線吸収フィルムである。

#### [0021]

#### 【発明の実施の形態】

本発明の近赤外線吸収フィルムは、透明基材と、近赤外線吸収層と、を有し、 必要に応じてその他の層を有する。

#### [近赤外線吸収層]

前記近赤外線吸収層は、シアニン化合物を含有する層及びジイモニウム化合物 を含有する層を含み、必要に応じてその他の層を含む。

## [0023]

前記近赤外線吸収層においては、前述のように、前記シアニン化合物と、前記ジイモニウムと、が下記[1]~[3]の理由により、別々の層に含有されていることが必要である。

[1] 前記シアニン化合物及びジイモニウム化合物は、共にカウンターアニオンを有しているため、これらを別々の層に含有させることによりカウンターアニ

オンを揃える必要がなくなる。その結果、シアニン化合物及びジイモニウム化合物の組み合わせの自由度が拡がる。

- [2]前記シアニン化合物及びジイモニウム化合物の各々により効果的に作用するクエンチャー化合物(劣化防止剤成分)が、互いに異なる。このため、シアニン化合物及びジイモニウム化合物を別々の層に含有させることによって、より効果的に作用し得るクエンチャー化合物を各層に用いることができ、耐久性に優れる。
- [3]前記シアニン化合物及びジイモニウム化合物を同一層中に併存させると、ジイモニウム化合物の劣化が加速されてしまう。よってこれらを別々の層に含有させることにより、ジイモニウム化合物の劣化の加速を回避でき、耐久性に優れる。

# [0024]

-シアニン化合物を含有する層-

前記シアニン化合物は、式(1)で表される。

## 式(1)

[0025]

## 【化13】

#### [0026]

式 (1) 中、Aは、エチレン基を含む 2 価の連結基である。R  $^1$  B  $^2$  は、 炭素原子を含む 1 価の基である。X  $^-$  は、1 価の負イオンである。

#### [0027]

式(1)におけるAとしては、近赤外線の遮断性に優れると共に、可視光線の 透過性に優れ、色目が良好となる点で、式(2)~(4)の少なくともいずれか で表されるのが好ましい。

[0028]

【化14】

式(2)~(4)において、Yは、アルキル基、ジフェニルアミノ基、ハロゲン原子及び水素原子のいずれかである。

## [0029]

式(1)において、Aが式(3)の場合の具体例を式(12)に、式(4)の場合の具体例を式(13)に、式(2)の場合の具体例を式(14)に、各々示す。

[0030]

# 【化15】

$$H_3C$$
 $CH_3$ 
 $CH=C)_3$ 
 $CH=C)_3$ 
 $CH=C$ 
 $C$ 

## [0031]

式(1)において、 $R^1$ 及び $R^2$ としては、例えば、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、スルホニルアルキル基及びシアノ基等が挙げられる。 $X^-$ としては、 $I^-$ 、 $Br^-$ 、 $CIO_4^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $CH_3SO_4^-$ 、 $NO_3^-$ 及び $CH_3-C_6H_4-SO_3^-$ 等が挙げられる。

## [0032]

前記シアニン化合物の含有量としては、後述するジイモニウム化合物 100 重 量部に対し、 $0.1\sim50$  重量部が好ましく、 $1\sim50$  重量部がより好ましい。 前記含有量が、0.1 重量部未満であると、近赤外線の遮断性が不足すること がある一方、50重量部を超えると、可視光の透過率が不足することがある。

[0033]

前記シアニン化合物を含有する層には、所望により、種々のその他の成分を含有させることができる。該その他の成分としては、前記シアニン化合物の酸化が好適に防止され、耐久性の高い近赤外線吸収フィルムが得られる点で、クエンチャー化合物が特に好ましい。

# [003.4]

前記クエンチャー化合物としては、特に制限はないが、前記シアニン化合物の酸化がより好適に防止され、耐久性に優れた近赤外線吸収フィルムが得られる点で、式(5)及び(6)の少なくともいずれかで表される構造を有する金属化合物と、式(7)で表される構造を有するアミニウム化合物と、の少なくともいずれかであるのが好ましい。

[0035]

【化16】

[0036]

式(5)及び(6)において、Mは、Ni、Cu、Co、Pt Bび Pd の少なくともいずれかである。

[0037]

【化17】

$$\begin{bmatrix} R^3 \\ R^4 \end{bmatrix} N - \begin{bmatrix} R^5 \\ R^6 \end{bmatrix}^{1+} \cdot X^{-} \qquad \qquad \sharp (7)$$

[0038]

式(7)において、R  $^3$  ~ R  $^6$  は、アルキル基、アリール基、芳香族環を有する基、水素原子及びハロゲン原子の少なくともいずれかである。 $X^-$  は、 $I^-$ 、 $Br^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $CH_3SO_4^-$ 、 $NO_3^-$  及び $CH_3-C_6H_4-SO_3^-$  のいずれかである。

[0039]

式 (5) で表される構造を有する金属化合物としては、1, 2 -ベンゼンチオール銅錯体系化合物、1, 2 -ベンゼンチオールニッケル錯体化合物、ビスージチオーベンジルニッケル錯体化合物等が挙げられ、具体的には、式 (8)  $\sim$  (10) で表される構造を有する金属化合物等が、酸化防止及び耐久性の点で、より好ましい。

[0040]

# 【化18】

# [0041]

式(6)で表される構造を有する金属化合物としては、式(11)で表される 構造を有する金属錯体等が、酸化防止及び耐久性の点で、より好ましい。

# [0042]

【化19】

#### [0043]

前記クエンチャー化合物の中でも、耐久性向上の点で、式(5)及び式(7)で表されるクエンチャー化合物が好ましく、該式(5)で表されるクエンチャー化合物が好ましい。 化合物の中でも、特に、式(10)で表されるクエンチャー化合物が好ましい。

#### [0044]

前記クエンチャー化合物の、前記近赤外線吸収層における含有量としては、前記シアニン化合物の100重量部に対し、 $0.1\sim100$ 0重量部が好ましく、 $1\sim500$ 重量部がより好ましく、 $1\sim100$ 0重量部が更に好ましい。

#### [0045]

前記含有量が、0.1重量部未満であると、耐熱性、耐酸化性及び耐湿性等の耐久性向上効果が充分でないことがある一方、1000重量部を超えると、近赤外線吸収層が着色してしまい、近赤外線吸収フィルムの外観が悪くなってしまうことがある。

#### [0046]

前記シアニン化合物を含有する層に含有されるその他の成分としては、前記クエンチャー化合物のほか、種々のバインダー樹脂、前記シアニン化合物以外の近赤外線吸収剤(例えば、フタロシアニン系、ニッケル錯体系、アゾ系、ポリメチン系、ジフェニルメタン系、トリフェニルメタン系、キノン系等の近赤外線吸収剤)、前記クエンチャー化合物以外の酸化防止剤(例えば、フェノール系、アミン系、ヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系、硫黄系、リン酸系、亜リン酸系、金属錯体系等の酸化防止剤)、紫外線吸収剤、フィルムの外観を良好にするための着色剤、顔料、色素等が挙げられる。

#### [0047]

前記バインダー樹脂としては、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、メタクリル 樹脂、ウレタン樹脂、シリコーン樹脂、フェノール樹脂、(メタ)アクリル酸エ ステルの単独重合体或いは共重合体等が挙げられる。これらの中でも、シアニン 化合物、ジイモニウム化合物及びクエンチャー化合物の分散性が優れ、耐久性が 良好な点で、アクリル樹脂及びポリエステル樹脂等が好ましい。

#### [0048]

前記シアニン化合物を含有する層の厚みとしては、特に制限はないが、近赤外線の吸収性及び可視光透過性の点で、 $0.1\sim20~\mu$  m程度が好ましい。

#### [0049]

- ジイモニウム化合物を含有する層 -

前記ジイモニウム化合物としては、特に制限はないが、式(I)及び(II)のいずれかで表される化合物が好適に挙げられる。

[0050]

## 【化20】

$$\begin{bmatrix} R_8^7 \\ R^8 \end{bmatrix} N - \begin{bmatrix} R_9^9 \\ R^{10} \end{bmatrix}^{2+} \cdot 2X^{-}$$
 (1)

$$\begin{bmatrix} R^{7} \\ R^{8} \end{bmatrix} N \longrightarrow \begin{bmatrix} R^{9} \\ R^{10} \end{bmatrix}^{2+} \cdot Y^{2-}$$
 (II)

## $[0\ 0\ 5\ 1]$

式(I)及び(II)において、R $^7$ ~R $^1$ 0は、アルキル基、アリール基、芳香族環を有する基、水素原子及びハロゲン原子の少なくともいずれかである。X $^-$ は1価の負イオンである。Y $^2$ -は、2価の負イオンである。

#### [0052]

式(I)及び(II) において、X で表される I 価の負イオンとしては、I 、

 $C1^-$ 、 $Br^-$ 、 $F^-$ 等のハロゲンイオン、 $NO_3^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $C1O_4^-$ 、 $SbF_6^-$ 等の無機酸イオン、 $CH_3COO^-$ 、 $CF_3COO^-$ 、安息香酸イオン等の有機カルボン酸イオン、 $CH_3SO_3^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、ベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン等の有機スルホン酸イオン等が挙げられる。

#### [0053]

式(I)及び(II) において、 $Y^{2}$ 一で表される 2 価の負イオンしては、スルホ ン酸基を2個有する芳香族ジスルホン酸イオンが好ましく、例えば、ナフタレン -1,5-ジスルホン酸、R酸、G酸、H酸、ベンゾイルH酸(H酸のアミノ基 にベンゾイル基が結合したもの)、p-クロルベンゾイルH酸、p-トルエンス ルホニルH酸、クロルH酸(H酸のアミノ基が塩素原子に置換したもの)、クロ ルアセチルH酸、メタニルγ酸、6-スルホナフチル-γ酸、C酸、 $\epsilon$ 酸、p-トルエンスルホニルR酸、ナフタリンー1,6-ジスルホン酸、1-ナフトール - 4, 8-ジスルホン酸等のナフタレンジスルホン酸誘導体、カルボニル J 酸、 4, 4-ジアミノスチルベン-2, 2'-ジスルホン酸、ジJ酸、ナフタル酸、 ナフタリンー2、3ージカルボン酸、ジフェン酸、スチルベンー4、4'ージカ ルボン酸、6-スルホー2-オキシ3-ナフトエ酸、アントラキノン-1,8-ジスルホン酸、1,6-ジアミノアントラキノン-2,7-ジスルホン酸、2-(4-スルホフェニル)-6-アミノベンゾトリアゾール-5-スルホン酸、6 - (3-メチル-5-ピラゾロニル) - ナフタレン-1.3-ジスルホン酸、1 ーナフトールー6-(4-アミノー3スルホ)アニリノー3-スルホン酸等のイ オンが挙げられる。これらの中でも、ナフタレンジスルホン酸イオンが好ましく 、式(III)で表されるイオンが特に好ましい。

[0054]

#### 【化21】



## [0055]

式(III)において、 $R^{11}$ 及び $R^{12}$ は、低級アルキル基、水酸基、アルキルアミノ基、アミノ基、 $-NHCOR^{13}$ 、 $-NHSO_2R^{13}$ 、 $-OSO_2R^{13}$ (但し、 $R^{13}$ は、アリール基及びアルキル基の少なくともいずれかを表す。  $R^{13}$ は、置換基を有していてもよい。)、アセチル基、水素原子及びハロゲン原子の少なくともいずれかである。

## [0056]

前記ジイモニウム化合物としては、式(IV)で表されるものが好適に挙げられる。

[0057]

# 【化22】

$$\begin{bmatrix}
R \\
R
\end{bmatrix}$$

$$N \\
R$$

$$N \\
R$$

$$N \\
R$$

$$(IV)$$

## [0058]

式(IV)において、Rは、炭素数 $1\sim8$ のアルキル基であり、n-ブチル基が特に好ましい。 $X^-$ としては、BF $_4^-$ 、PF $_6^-$ 、ClO $_4^-$ 、SbF $_6^-$ 等が好適に挙げられる。式(V)に、該ジイモニウム化合物の好ましい具体例を示す

[0059]

## 【化23】

$$\begin{bmatrix}
C_{4}H_{9} & & & & \\
C_{4}H_{9} & & & \\
C_{4}H_{9$$

#### [0060]

前記ジイモニウム化合物を含有する層には、所望により、種々のその他の成分を含有させることができる。該その他の成分としては、前記ジイモニウム化合物の酸化がより好適に防止され、耐久性に優れた近赤外線吸収フィルムが得られる点で、前記クエンチャー化合物が特に好ましい。該クエンチャー化合物の具体例としては、前述と総て同様である。該クエンチャー化合物の中でも、耐久性向上効果の点で、式(5)で表されるクエンチャー化合物が好ましく、該式(5)で表されるクエンチャー化合物がより好ましく、式(9)で表されるクエンチャー化合物がより好ましく、式(9)で表されるクエンチャー化合物が特に好ましい。

前記ジイモニウム化合物を含有する層に含有されるその他の成分としては、前記「シアニン化合物を含有する層に含有されるその他の成分」と同様の成分が総て好適に挙げられる。

## [0061]

前記ジイモニウム化合物を含有する層の厚みとしては、特に制限はないが、近 赤外線の吸収性及び可視光透過性の点で、0.1~20μm程度が好ましい。

#### [0062]

#### 「透明基材〕

前記透明基材の材質としては、特に制限はないが、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系、ポリエステル系、アクリル系、セルロース

系、ポリ塩化ビニル系、ポリカーボネート系、フェノール系、ウレタン系の樹脂等が挙げられる。これらの中でも、透明性、耐環境性等の点で、ポリエステル系の樹脂が特に好ましい。

#### [0063]

前記透明基材の厚みとしては、特に制限はないが、機械的強度及び薄肉化の点で、 $50\sim200~\mu$  m程度が好ましい。

## [0064]

#### [近赤外線吸収フィルムの製造]

前記近赤外線吸収フィルムの製造方法としては、特に制限はないが、例えば、 前記シアニン化合物及び前記バインダー樹脂を所定の溶媒に溶解させたコーティ ング液と、前記ジイモニウム化合物及び前記バインダー樹脂を所定の溶媒に溶解 させたコーティング液と、を各々調製し、前記透明基材上にコーティングする方 法等が挙げられる。前記所定の溶媒としては、例えば、ジクロロメタン、メチル エチルケトン、テトラヒドロフラン及びシクロへキサノン等が挙げられる。

#### [0065]

#### [近赤外線吸収フィルムの構成]

前記近赤外線吸収フィルムの構成としては、前記近赤外線吸収層が、前記シアニン化合物を含有する層及び前記ジイモニウム化合物を含有する層を含む構成であれば特に制限はなく、例えば、図1(1)~(4)に示す構成が挙げられる。

#### [0066]

図1 (1) ~ (4) は、本発明の近赤外線吸収フィルムの断面を表す概略構成図である。図1 (1) において、近赤外線吸収フィルム10は、透明基材1の両面に、シアニン化合物を含有する層2と、ジイモニウム化合物を含有する層3と、を有する。図1 (2) において、近赤外線吸収フィルム10'は、透明基材1'上に、ジイモニウム化合物を含有する層3'と、シアニン化合物を含有する層2'と、を順次有する。図1 (3) において、近赤外線吸収フィルム10'は、透明基材1',上に、シアニン化合物を含有する層2'、と、ジイモニウム化合物を含有する層3'、と、を順次有する。図1 (4) において、近赤外線吸収フィルム10'、は、透明基材1'、上に、シアニン化合物を含有する層2

','と、透明基材 1','と、ジイモニウム化合物を含有する層 3','と、 を順次有する。

[0067]

#### 【実施例】

以下に、本発明の実施例を説明するが、本発明は、下記実施例に何ら限定されるものではない。

[0068]

(実施例1~4、比較例1~2)

- 近赤外線吸収フィルムの製造-

表  $1\sim 2$  の各実施例及び比較例における「第一層」に示した「近赤外線吸収剤」及び「バインダー樹脂」を、表  $1\sim 2$  に記載の量、ジクロロメタン 1 8. 5 g 、メチルエチルケトン 5 5. 5 g 及びシクロヘキサノン 1 8. 5 g の混合溶液に溶解させ、コーティング液を調製した。得られたコーティング液を、幅 2 0 0 m m、厚み 1 0 0  $\mu$  mのポリエステルフィルム(透明基材)表面にコーティングし、 1 0 0  $\pi$  で 3 分間乾燥させ、透明基材表面に第一層(厚み:5  $\mu$  m)を形成した。

次に、表  $1 \sim 2$  の各実施例及び比較例における「第二層」に示した「近赤外線吸収剤」及び「バインダー樹脂」を、表  $1 \sim 2$  に記載の量、ジクロロメタン 1 8 . 5 g、テトラヒドロフラン 5 5 . 5 g及びシクロヘキサノン 1 8 . 5 gの混合溶液に溶解させ、コーティング液を調製した。得られたコーティング液を、前記透明基材における、第一層が形成された側と反対側の表面にコーティングし、 1 0 0  $\mathbb{C}$ で 3 分間乾燥させ、第二層(厚み:5  $\mu$  m)を形成して近赤外線吸収フィルムを製造した。

得られた近赤外線吸収フィルムに対し、色度(X, Y)が、(0. 310, 0. 316)になるように、赤染料(BRDOU)、青染料(住友化学社製BLU E-S)で調色したフィルムを合わせて評価した。

[0069]

(比較例3~4)

-近赤外線吸収フィルムの製造-

表2の各比較例に示した「近赤外線吸収剤」及び「バインダー樹脂」を、表2に記載の量、ジクロロメタン18.5g、メチルエチルケトン55.5g及びシクロヘキサノン18.5gの混合溶液に溶解させ、コーティング液を調製した。得られたコーティング液を、幅200mm、厚み100 $\mu$ mのポリエステルフィルム(透明基材)表面にコーティングし、100 $\Gamma$ で3分間乾燥させ、透明基材表面に近赤外線吸収層(厚み:10 $\mu$ m)を形成し、近赤外線吸収フィルムを製造した。

得られた近赤外線吸収フィルムに対し、色度(X, Y)が、(0. 310, 0. 316)になるように、赤染料(BRDOU)、青染料(住友化学社製BLU E-S)で調色したフィルムを合わせて評価した。

#### [0070]

#### 【表1】

実施 例 No.		近赤外線。	バインダー樹脂				
	層	化合物名	商品名	g	化合物名	商品名	g
実施例 1	第一層	シアニン化合物	NK2911	0.065	ポリ	UE3690	7.5
		クエンチャー(金属錯体)	MIR101	0.03	エステル		
	第二層	ジイモニウム化合物	CIR1081	0.48	ポリ	UE3690	7.5
		クエンチャー(金属錯体)	EST5	0.02	エステル		
実施例2	第一層	シアニン化合物	NK2911	0.065	ポリ	UE3690	7.5
		クエンチャー(アミニウム)	CIR960	0.025	エステル		
	第二層	ジイモニウム化合物	CIR1081	0.48	ポリ	UE3690	7.5
		クエンチャー(金属錯体)	EST5	0.02	エステル		
	第一層	シアニン化合物	NK2911	0.063	ポリメチルメ	80N	7.5
実施		クエンチャー(金属錯体)	MIR101	0.03	タクリレート		
例 3	第二層	ジイモニウム化合物	CIR1081	0.48	ポリメチルメ	80N	7.5
		クエンチャー(金属錯体)	EST5	0.02	タクリレート		
実施例4	第一層	シアニン化合物	NK2911	0.063	ポリメチルメ	80N	7.5
		クエンチャー(アミニウム)	CIR960	0.024	タクリレート		
	第二層	ジイモニウム 化合物	CIR1081	0.48	ポリメチルメ	80N	7.5
		クエンチャー(金属錯体)	EST5	0.02	タクリレート		

## [0071]

## 【表2】

実施例 No.	_	近赤外線	バインダー樹脂				
	層	化合物名	商品名	g	化合物名	商品名	g
比 較 例 1	第一層	シアニン化合物	NK2911	0.065	ポリ	UE3690	7.5
	第二層	ジイモニウム化合物	CIR1081	0.48	エステル		
比較例 2	第一層	シアニン化合物	NK2911	0.063	ポリ メチルメタク	80N	7.5
	第二層	ジイモニウム化合物	CIR1081	0.48	リレート		
比	_	シアニン化合物	NK2911	0.063		80N	7.5
較 例 3		クエンチャー(金属錯 体)	MIR101	0.03	ポリ メチルメタク リレート		
		ジイモニウム化合物	CIR1081	0.48			
比	-	シアニン化合物	NK2911	0.063		80N	7.5
較 例 4		クエンチャー(アミニウ ム)	CIR960	0.024	ポリ メチルメタク リレート		
		ジィモニウム化合物	CIR1081	0.48	, ,		

## [0072]

表  $1 \sim 2$  において、「CIR1081」は日本カーリット社製(X<sup>-</sup>は、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>)、「CIR960」は日本カーリット社製(X<sup>-</sup>は、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)、「NK2911」は林原生物化学研究所製(X<sup>-</sup>は、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)、「MIR101」はみどり化学社製、「EST5」は住友精化社製、「UE3690」はユニチカ社製ポリステル樹脂「エリーテルUE3690」、「80N」は旭化成社製ポリメチルメタクリレート樹脂「デルペット80N」である。

#### [0073]

#### <評価>

#### -初期分光特性の評価-

得られた近赤外線吸収フィルムについて、分光光度計(U-4000、日立計測器社製)を用いてスペクトル測定を行い、何れの色素についても劣化が認められない場合を $\bigcirc$ 、何れかの色素において劣化が認められる場合を $\times$ として評価した。結果を表 3 に示す。

#### [0074]

- 近赤外線透過率及び視感透過率の測定-

得られた近赤外線吸収フィルムについて、分光光度計(U-4000、日立計 測器社製)を用い、近赤外線透過率及びC光源における視感透過率を測定した。

尚、視感透過率(%)については、70%以上である場合を $\bigcirc$ 、70%未満である場合を $\times$ として可視光透過率の評価とした。近赤外線透過率(%)については、波長 $800\sim1100$  n mにおける各透過率が総て20%未満である場合を $\times$ 、20%以上の透過率がある場合を $\times$ として評価した。結果を表3に示す。

#### [0075]

# -耐久性の評価-

得られた近赤外線吸収フィルムについて、80 ℃条件で500 時間の放置、及び、サンシャインウエザーメーター(スガ試験機)にてカーボンアーク、照射強度 100 W/m  $^2$  条件下で 24 時間の放置、の二つの耐久性試験を行なった。その後、下記評価基準に従い、耐久性(耐熱・耐酸化性)の評価を行った。結果を表 3 に示す。

#### [0076]

- --耐久性の評価基準--
- ・耐久性に非常に優れている・・・◎
- ・耐久性に優れ、実用上問題ない・・・○
- ・耐久性が劣っている・・・×

[0077]

【表3】

	実施例No.		実・2	実・3	実・4	比·1	比·2	比・3	比·4
近赤外線透	800nm	17.9	18.7	18.6	19.4	19.3	19.9	18.6	19.4
	850nm	3.4	3.8	5.7	6.1	4.0	6.4	5.7	6.1
	900nm	8.2	8.8	8.1	8.4	9.3	8.9	8.1	8.4
	950nm	4.1	4.1	4.6	4.5	4.3	4.8	4.6	4.5
過	1000nm	3.4	3.2	4.1	3.9	3.4	4.2	4.1	3.9
率(%)	1100nm	2.1	2.0	2.4	2.3	2.1	2.4	2.4	2.3
	MAX	17.9	18.7	18.6	19.4	19.3	19.9	18.6	19.4
;	視感透過率(%)		70.7	74.7	72.2	74.2	75.5	74.7	72.2
色度	×	0.310	0.310	0.310	0.310	0.310	0.310	0.310	0.310
己茂	У	0.316	0.316	0.316	0.316	0.316	0.316	0.316	0.316
可	可視光透過率の評価		0	0	0	0	0	0	0
近赤	近赤外線透過率の評価		0	0	0	0	0	0	0
初	初期分光特性の評価		0	0	0	0	0	0	0
	耐久性の評価		0	0	0	×	×	×	×

## [0078]

表3より、実施例 $1\sim4$ では、近赤外線の遮断性、可視光の透過性に優れ、初期分光特性が良好で、更に、耐久性に優れた近赤外線吸収フィルムが得られたことがわかる。

#### [0079]

#### 【発明の効果】

本発明によれば、近赤外線の遮断性、可視光の透過性に優れ、色目が良好で、 耐劣化性等の耐久性に優れた近赤外線吸収フィルムを提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【図1】

図1 (1) ~ (4) は、本発明の近赤外線吸収フィルムの断面を表す概略構成 図である。

## 【符号の説明】

1・・・・・透明基材

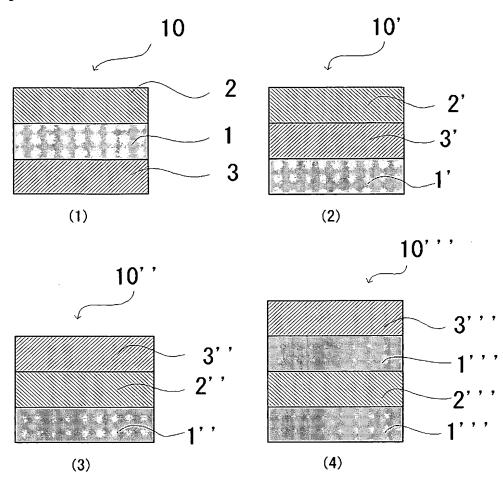
1'・・・・透明基材

1''···透明基材

- 1'''・・・透明基材
- 2 ・・・・・シアニン化合物を含有する層
- 2'・・・・シアニン化合物を含有する層
- 2''・・・・シアニン化合物を含有する層
- 2'''・・・シアニン化合物を含有する層
- 3・・・・・ジイモニウム化合物を含有する層
- 3'・・・・ジイモニウム化合物を含有する層
- 3''・・・・ジイモニウム化合物を含有する層
- 3'''・・・ジイモニウム化合物を含有する層
- 10・・・・近赤外線吸収フィルム
- 10'・・・近赤外線吸収フィルム
- 10"・・・近赤外線吸収フィルム
- 10'''・・近赤外線吸収フィルム

【書類名】 図面

【図1】



## 【書類名】 要約書

#### 【要約】

【課題】 近赤外線の遮断性、可視光の透過性に優れ、色目が良好で、耐劣化性等の耐久性に優れた近赤外線吸収フィルムの提供。

【解決手段】 透明基材と、式(1)で表されるシアニン化合物を含有する層及 びジイモニウム化合物を含有する層を含む近赤外線吸収層と、を有することを特 徴とする近赤外線吸収フィルムである。Aが式(2)~(4)の少なくともいず れかで表される態様、近赤外線吸収層がクエンチャー化合物を含有する態様等が 好ましい。

# 式(1)

# 【化1】

式 (1) 中、Aは、エチレン基を含む 2 価の連結基である。 $R^{1}$  及び $R^{2}$ は、 炭素原子を含む 1 価の基である。 $X^{-}$ は、1 価の負イオンである。

## 【化2】

$$-(CH = C)_3$$
 -  $-CH = CH$  -  $-CH$  -  $-CH$ 

式(2)~(4)において、Yは、アルキル基、ジフェニルアミノ基、ハロゲン原子及び水素原子のいずれかである。

## 【選択図】 なし

特願2001-145602

出願人履歴情報

識別番号

[000005278]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区京橋1丁目10番1号

氏 名

株式会社ブリヂストン